

ПООЩРИТЕЛЬНАЯ ПРЕМИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КОБАЛЬТА (II) И ПЛАТИНЫ (IV) С РУБЕАНОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТОЙ

Мельник Е. А., Холмогорова А. С., Неудачина Л. К.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
ea-melnik@mail.ru, kholmoghorovaa@mail.ru

Аннотация. Данная работа посвящена исследованию условий процесса комплексообразования в системах кобальт (II) – рубеановодородная кислота – сульфенол и платина (IV) – рубеановодородная кислота – сульфенол методом спектрофотометрии. Определены длины волн максимального светопоглощения комплексов, которые составили для рубеаната кобальта (II) – 435 нм, для рубеаната платины (IV) – 370 и 470 нм при соотношении основных компонентов 1 : 1. Изучено влияние кислотности среды на реакцию комплексообразования, выявлен интервал значений pH, при котором происходит наиболее полное связывание ионов металла. Исследована кинетика образования рубеаната кобальта (II) при pH = 7.5, рубеаната платины (IV) при pH = 3. Установлено, что в исследуемой системе рубеанат кобальта (II) устойчив в течение 25 часов, а рубеанат платины (IV) в течение 14–24 дней. Используя методы изомолярных серий и молярных отношений построены графические зависимости, путем их математической обработки в пакете программ OriginLab 8 определено соотношение компонентов РВК : кобальт (II) и РВК : платина (IV) в комплексе. Кроме того, на основании полученных данных рассчитаны значения константы устойчивости рубеаната кобальта (II).

Ключевые слова: рубеановодородная кислота, комплексообразование, рубеанат кобальта (II), рубеанат платины (IV), метод изомолярных серий, метод молярных отношений.

RESEARCH OF COMPLEXING FORMATION OF COBALT (II) AND PLATINUM (IV) WITH DITHIOOXAMIDE

Melnik E., Kholmogorova A., Neudachina L.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia
ea-melnik@mail.ru, kholmoghorovaa@mail.ru

Abstract. This work is devoted to the study of the complexing in the system cobalt (II) – dithiooxamide – alkylbenzene sulfonates and platinum (IV) – dithiooxamide – alkylbenzene sulfonates using spectrophotometry. The wavelengths of maximum light absorption of the complexes, which were 435 nm for dithiooxamide complex of cobalt (II) and 370 nm and 470 nm for dithiooxamide complex of platinum (IV), were determined at a 1: 1 ratio of main components. The effect of the acidity of the medium on the complexation reaction was studied; the range of pH values at which the most complete binding of metal ions occurs is revealed. The kinetics of the formation of dithiooxamide complex of cobalt (II) at pH = 7.5, dithiooxamide complex of platinum (IV) at pH = 3 was studied. It has been established that in the system under study, dithiooxamide complex of cobalt (II) is stable for 25 hours, and dithiooxamide complex of platinum (IV) for 14–24 days. Using the methods of isomolar series and molar relations, graphic dependencies were obtained; the ratio of the components of dithiooxamide : cobalt (II) and dithiooxamide : platinum (IV) in the complex was determined by their mathematical processing in the program OriginLab 8. In addition, on the basis of the data obtained, the values of the stability constant of dithiooxamide complex of cobalt (II) were calculated.

Keywords dithiooxamide, complexing, isomolar series, molar ratios, spectrophotometry, dithiooxamide complex of platinum (IV), dithiooxamide complex of cobalt (II).

Рубеановодородная кислота (РВК) известна по своей способности образовывать со многими ионами металлов устойчивые полимерные комплексы, поэтому её применяют в качестве реактива для качественного и количественного определения ионов меди, кобальта, никеля, ртути и ряда благородных металлов методами спектрофотометрии и потенциометрии [1, 2]. Известно, что при закреплении групп рубеановодородной кислоты на поверхности твердой матрицы получают сорбенты, которые применяются для концентрирования и определения ионов тяжелых и благородных металлов типа золота (III), серебра (I), палладия (II) и др. [3, 4].

Несмотря на широкое применение рубеановодородной кислоты, практически нет данных о составе, условиях образования, свойствах, константах устойчивости рубеанатов металлов, что и явилось целью настоящей работы: изучение комплексообразования РВК с ионами кобальта (II) и платины (IV).

Рубеанаты металлов – малорастворимые соединения, поэтому для возможности изучения их методом спектрофотометрии необходимо было вводить в систему поверхностно-активное вещество; в настоящей работе был использован сульфолон. Также в состав анализируемой системы входили

растворы: платины (IV), кобальта (II), рубановодородной кислоты, универсальной буферной смеси (УБС) и хлорида калия. Универсальную буферную смесь использовали для поддержания постоянного значения кислотности среды, хлорид калия был необходим для создания ионной силы раствора.

Как сульфенол, так и компоненты УБС могут поглощать в УФ или видимой области спектра поэтому, чтобы учесть влияние каждого компонента, были сняты спектры поглощения используемых растворов. Полученные спектры показали, что в исследуемом интервале длин волн растворы кобальта (II), сульфенола и УБС практически не поглощают излучение. В то время как для раствора платины (IV) наблюдается поглощение в интервале длин волн от 240 до 325 нм. Максимум поглощения приходится на длину волны 262 нм и соответствует гексахлороплатинату калия. Раствор РВК поглощает в узком интервале длин волн, максимальное светопоглощение наблюдается при длине волны 305 нм.

Поскольку анализируемая система является многокомпонентной, то необходимо было убедиться в отсутствии протекания в нашей системе побочных реакций. Для этого сняли спектры поглощения соответствующих смесей, которые показали, что ионы кобальта (II) не взаимодействуют с компонентами системы, а при добавлении к раствору платины (IV) сульфенола происходит смещение пика поглощения гексахлороплатината калия в более длинноволновую область спектра; интервал светопоглощения приходится на 250–325 нм, а максимум наблюдается при длине волны 272 нм. Исходя из полученных данных сделано предположение, что в системе возможно протекание реакций между гексахлороплатинатом калия и сульфенолом с изменением внутренней сферы комплекса, например, с замещением хлорид-иона на ион сульфеновой кислоты. Путём сравнения данных замечено перекрывание спектров поглощения растворов рубановодородной кислоты, рубаната платины (IV) и рубаната кобальта (II). В случае перекрывания спектров РВК и рубаната платины (IV) максимум поглощения комплекса приходится на участок спектра, где РВК практически не поглощает, поэтому данную систему можно использовать для исследования комплексообразования. Для дальнейших исследований рубаната кобальта (II) выбрана длина волны 435 нм, соответствующая максимуму светопоглощения в диапазоне длин волн, где перекрывание отсутствует. Таким образом, в данной системе можно селективно изучить комплекс рубаната платины (IV) и рубаната кобальта (II), поскольку дополнительных поглощений, кроме раствора РВК, не наблюдается. Кроме того, влияние РВК на значение

светопоглощения можно свести к минимуму при введении ее в раствор сравнения.

Дальнейшим шагом исследования стало изучение влияния кислотности среды на степень связывания платины (IV) и кобальта (II) в соответствующие рубеанаты. Проведено исследование по влиянию кислотности среды на процесс комплексообразования кобальта (II) [5]. Установлено, что рубеанат кобальта (II) образуется во всем исследуемом диапазоне рН. На графике зависимости $\Delta A = f(\text{pH})$ наблюдается максимум в интервале рН 7–8, что соответствует полному связыванию иона кобальта (II) в рубеанат. Дальнейшие исследования проводили при значении кислотности среды 7.5. Исследование кинетики реакции между РВК и ионом металла показало, что рубеанат кобальта (II) образуется за 4 часа, он устойчив в течение 25 часов после смешения компонентов, а спустя 30 часов происходит постепенное уменьшение значений оптической плотности, что свидетельствует о разрушении коллоидной системы.

Как выяснено в ходе работы [6] на процесс образования рубеаната платины (IV) влияет как кислотность среды, так и отношение концентраций основных компонентов, поэтому кинетику комплексообразования для ионов платины (IV) проводили при разных значениях рН, а для ионов кобальта (II), при одном значении рН, соответствующего полному связыванию иона металла в комплекс.

Для исследования кинетики комплексообразования рубеаната платины (IV) были приготовлены растворы с соотношением основных реагентов 1 : 1 и с разной кислотностью среды, и далее сняты их спектры поглощения в разные промежутки времени. В системе платина (IV) – РВК – сульфенол при рН от 1 до 5 образуется несколько комплексных соединений, об этом свидетельствует наличие двух пиков в разных областях спектра с максимумами поглощения при длинах волн 370 и 470 нм. В интервале кислотности среды от 6 до 7 более выражен пик с максимумом поглощения при длине волны 370 нм, а при рН 8–10 вид спектров указывает на отсутствие образования комплексного соединения в системе, вероятно, вследствие протекания гидролиза. Необходимо отметить, что реакция комплексообразования протекает не мгновенно. По полученным спектрам, которые снимали на протяжении 35 дней, построили графическую зависимость величины оптической плотности от времени и по ней определили время, за которое происходит связывание иона металла в комплекс. Для комплекса с максимумом светопоглощения при 370 нм время связывания составило 14–24 дня, для другого комплекса ($\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ нм}$) – 2–3 дня. Для определения значения кислотности среды, отвечающего полному протеканию реакции комплексообразования, построили зависимость $\Delta A = f(\text{pH})$, по ней определили, что образование обеих комплексных частиц происходит в растворе

в интервале pH от 2 до 4. На основании полученных данных для последующего определения состава рубеаната платины (IV) выбрано pH = 3.

Для изучения состава и расчета условной константы устойчивости комплекса кобальта (II) с РВК в настоящей работе использовали методы изомолярных серий и молярных отношений. Путем математической обработки результатов получили соотношение, отвечающее составу комплекса 3 : 2 (РВК : кобальт (II)). По методу изомолярных серий значение константы устойчивости составило $5.50 \cdot 10^7$, по методу молярных отношений ($C_{Co(II)} = \text{const}$) – $3.67 \cdot 10^5$; ($C_{РВК} = \text{const}$) – $7.72 \cdot 10^4$ [7], полученные константы также можно соотнести с результатами работы [Ошибка! Закладка не определена.]. Авторами получено следующее значение константы – $4.57 \cdot 10^9$ в среде уксусной и хлорной кислот.

При попытке изучения состава рубеаната платины (IV) методом изомолярных серий подтвердился тот факт, что на кинетику образования комплексов влияет соотношение концентраций основных компонентов. Вид полученных спектров указывает на существование в данной системе разных по составу комплексов, отличающихся как соотношением металла и лиганда, так и степенью окисления иона комплексообразователя. Изменение степени окисления для платины (IV) характерно в процессе комплексообразования с серосодержащими лигандами. Кроме всего, в работе [8] было доказано, что при сорбции платины (IV) на полисилоксане с привитыми группами РВК меняется валентность платины с IV до II. На основании полученных нами спектров построили зависимость оптической плотности от мольной доли РВК в образующемся комплексе. Состав образующейся на 4 день комплексной частицы отвечает соотношению 3 : 2, соответственно РВК и ионов платины (IV).

В ходе данной работы было исследовано комплексообразование в системе платина (IV) – РВК – сульфенол и кобальт (II) – РВК – сульфенол. Определена длина волны максимального светопоглощения рубеаната кобальта (II) – 435 нм и рубеаната платины (IV) – 370 нм и 470 нм (при соотношении основных компонентов раствора 1: 1); определено значение кислотности среды, соответствующее наиболее полному связыванию иона металла в комплекс; исследована кинетика образования комплексов; определено стехиометрическое отношение компонентов, входящих в состав рубеанатов металлов; рассчитаны значения константы устойчивости рубеаната кобальта (II).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:

1. Альбота Л. А., Сердюк Л. С., Заверач М. М. Фотометрическое определение меди и никеля в сталях // Журнал аналитической химии. – 1974. –Т. 29, № 3. – С. 590–591.

2. Холмогорова А. С., Неудачина Л. К., Пузырев И. С и др. Обменная емкость ионитов на основе полисилоксанов, модифицированных дитиооксамидными группами, по отношению к серебру (I), платине (IV) и палладию (II) // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92, № 11. – С. 1779–1785.
3. Холмогорова А. С., Неудачина Л. К., Галиева З. Р. и др. Сорбционно–атомно–абсорбционное определение палладия (II) в водных растворах с применением дитиооксамидированного полисилоксана // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. – Т. 84, № 3, – С. 5–13.
4. Guibal E., Von Offenberg N., Vincent T., Tobin J. M. Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption // Reactive and functional polymers. – 2002. – V. 50, № 2. – P. 149–163.
5. Мельник Е. А., Холмогорова А. С., Неудачина Л. К. Исследование кинетики комплексообразования рубеаната платины (IV) // Современные аспекты химии – Материалы VI молодежной школы-конференции – Пермь : Изд-во Перм. гос. нац. исслед. ун-та, 2019. – С 26–27.
6. Мельник Е. А., Холмогорова А. С., Неудачина Л. К. Исследование комплексообразования кобальта (II) с рубеановодородной кислотой // Проблемы экспериментальной и теоретической химии – Тез. докл. XXIX Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. – С. 110.
7. Мельник Е. А., Холмогорова А. С., Неудачина Л. К. Исследование условий комплексообразования рубеаната кобальта (II) в водных растворах // Математика и междисциплинарные исследования – Материалы Всерос. науч.-практ. конф. молодых ученых с междунар. участием – Пермь : Изд-во Перм. гос. нац. исслед. ун-та, 2019. – С. 240–246.
8. Kholmogorova A. S., Neudachina L. K., Puzyrev I. S. and ect. Sorption recovery of transition metals with dithiooxamidated polysiloxane // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2014. – V. 87, № 10. – С. 1450–1455.